#### (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



## 

#### (43) 国際公開日 2003年10月2日(02.10.2003)

**PCT** 

#### (10) 国際公開番号 WO 03/080882 A1

(51) 国際特許分類7:

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/03885

C22C 19/05

(22) 国際出風日:

2003年3月27日(27.03.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

2002年3月27日(27.03.2002) JP 特願2002-090018

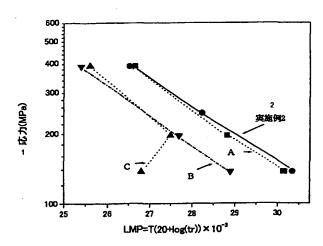
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行 政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨 城県 つくば市 千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP). 石川

島播磨重工業株式会社 (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8182 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 敏治 (KOBAYASHI, Toshiharu) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県 つくば市 千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材 料研究機構内 Ibaraki (JP). 小泉裕 (KOIZUMI, Yutaka) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県 つくば市 千現1丁目2番 1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 横川 忠晴 (YOKOKAWA, Tadaharu) [JP/JP]; 〒 305-0047 茨城県 つくば市 千現1丁目2番1号 独立 行政法人物質·材料研究機構内 Ibaraki (JP). 原田 広 史 (HARADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県 つ くば市 千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材

/続葉有/

- (54) Title: Ni-BASE DIRECTIONALLY SOLIDIFIED SUPERALLOY AND Ni-BASE SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY
- (54) 発明の名称: N i 基一方向凝固超合金およびN i 基単結晶超合金



- 1...STRESS 2...EXAMPLE 2

(57) Abstract: A Ni-base directionally solidified superalloy or a Ni-base single crystal superalloy, characterized in that it has a composition, in wt %: Al: 5.0 to 7.0 %, Ta+Nb+Ti: 4.0 to 16.0 %, Mo: 1.0 to 4.5 wt %, W: 4.0 to 8.0 wt %, Re: 3.0 to 8.0 wt %, Hf: 2.0 wt % or less, Cr: 10.0 % or less, Co: 15.0 % or less, Ru: 1.0 to 4.0 wt %, C: 0.2 wt % or less, B: 0.03 %, and balance: Ni and inevitable impurities. The Ni-base base directionally solidified superalloy or single crystal superalloy has an enhanced creep strength at high temperatures, and thus can be used for a turbine blade, a turbine vane and the like of a gas turbine for use in a jet engine or for industrial use.

(57) 要約: Al:5.0~7.0wt%、Ta+Nb+Ti:4.0~16.0wt%、Mo:1.0~4.5wt%、W:4.0~8.0wt%、Re:3.0~8.0wt%、Hf:2.0wt% 以下、Cr:10.0wt%以下、Co:15.0wt%以下、Ru:1.0~4.0wt%、C:0.2wt%以下、B:0.03wt%以下を含有し、残部がNiと不 可避的不純物からなる組成を有するも

/続葉有/

#### 

料研究機構内 Ibaraki (JP). 青木 祥宏 (AOKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒188-0013 東京都 西東京市 向台町 3 丁目 5 番 1 号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 正木 彰樹 (MASAKI, Shouju) [JP/JP]; 〒188-0013 東京都 西東京市 向台町 3 丁目 5 番 1 号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA,Toshio); 〒150-0042 東京都 渋谷区 宇田川町 3 7-1 0 麻仁ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

#### 添付公開書類:

#### — 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

#### 明細書

#### Ni基一方向凝固超合金およびNi基単結晶超合金

#### 技術分野

この出願の発明は、Ni基一方向疑固超合金およびNi基単結晶超合金に関するものであり、さらに詳しくは、高温でのクリープ特性に優れ、ジェットエンジンやガスターピンなどのターピンプレードやタービンベーン等の高温、高応力下で使用される部材として好適な、新しいNi基一方向凝固超合金およびNi基単結晶超合金に関するものである。

#### 背景技術

従来、Ni基超合金として、一方向凝固超合金と単結晶超合金が知られている。このうちの、一方向凝固超合金としてはRene 80 (Co: 9.5 wt%、Cr:14.0 wt%、Mo: 4.0 wt%、W: 4.0 wt%、Al: 3.0 wt%、Co: 17.0 wt%、B: 0.015 wt%、Ti: 5.0 wt%、Zr: 0.0 3 wt%で残部がNiからなる合金) およびMar-M247 (Co: 10.0 wt%、Cr: 8.5 wt%、Mo: 0.65 wt%、W: 10.0 wt%、Al: 5.6 wt%、Ta: 3.0 wt%、Hf: 1.4 wt%、C: 0.16 wt%、B: 0.015 wt%、Ti: 1.0 wt%、Zr: 0.04 wt%で残部がNiからなる合金) などが知られている。また、第3世代のNi基一方向凝固超合金として、TMD-103 (日本特許第2905473号) がある。

これら従来のNi基一方向凝固超合金は、Ni基単結晶合金に比べて 高温強度で劣るものの、鋳造時の結晶方向性や割れなどの欠陥が少ない ため、製造の歩留まりが良く、また、複雑な熱処理を必要としない点で 優れている。しかしながら、Ni基一方向凝固超合金については、この

ような特徴を実際的に生かすためにも、高強度を向上させることが求められていた。それと言うのも、ガスタービンの効率を高めるためには燃焼温度を高めることが最も効率的であるので、このような観点からも、さらに高温強度性に優れたN i 基一方向凝固超合金の出現が望まれていた。

一方、同様にして鋳造により製造可能とされているNi基単結晶超合金は高温強度に優れているという特徴をもつものの、さらに高温強度性に優れたNi基単結晶合金の出現が望まれていた。

#### 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するためのものとして、第1に  $d \cdot A1 : 5. 0 \sim 7. 0 w t \% \cdot Ta + Nb + Ti : 4. 0 \sim 16.$ 0 wt %, Mo: 1.  $0 \sim 4$ . 5 wt %, W: 4.  $0 \sim 8$ . 0 wt %, Re: 3. 0~8. 0wt%、Hf: 2. 0wt%以下、Cr: 10. 0wt%以下、Co:15.0wt%以下、Ru:1.0~4.0wt %、C:0.2wt%以下、B:0.03wt%以下を含有し、残部が Niと不可避的不純物からなる組成を有するNi基一方向凝固超合金 を提供するものであり、第2には、上記組成において、Mo:2.8~ 4.5wt%、を含有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金を 、また、第3には、Ta:4.0~6.0wt%、を含有することを特 徴とするNi基一方向凝固超合金を、さらに、第4には、Al:5.8  $\sim$  6. 0 w t %, T a + N b + T i : 5. 5  $\sim$  6. 5 w t %, M o : 2 . 8~3. 0wt%、W:5. 5~6. 5wt%、Re:4. 8~5. 0 w t %, H f : 0. 08~0. 12 w t %, C r : 2, 0~5. 0 w t%, Co: 5. 5~6. 0wt%, Ru: 1. 8~2. 2wt%, C : 0. 05~0. 1 w t %、B: 0. 01~0. 02 w t %を含有し、 残部がNiと不可避的不純物からなる組成を有することを特徴とする Ni基一方向凝固超合金を提供するものである。

そして、この出願の発明は、第5には、上記超合金において、Si:  $0.01\sim0.1$ wt%を含有することを特徴とするNi基単結晶超合金を、また、第6には、上記合金において、さらにV: 2.0wt%以下、Zr: 1.0wt%以下、Y: 0.2wt%以下、La: 0.2wt%以下、Ce: 0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下、0.2wt%以下,0.2wt%以下,0.2wt%以下,0.2wt%以下,0.2wt%以下,0.2wt%以下,0.2wt%以下,0.2wt%以下,0.

さらに、この出願の発明は、第7には、A1:5.0~7.0wt%  $Ta+Nb+Ti:4.0\sim16.0wt\%, Mo:1.0\sim4.5$ wt%, W: 4. 0~8. 0wt%, Re: 3. 0~8. 0wt%, H f: 2. 0wt%以下、Cr:10. 0wt%以下、Co:15. 0w t%以下、Ru:1.0~4.0wt%、C:0.2wt%以下、B: 0.03wt%以下を含有し、残部がNiと不可避的不純物からなる組 成を有するNi基単結晶超合金を提供するものであり、第8には、上記 組成において、Mo:2.8~4.5wt%、を含有することを特徴と するNi基単結晶超合金を、また、第9には、Ta:4.0~6.0w t%、を含有することを特徴とするNi基単結晶超合金を、さらに、第 10 Kid,  $A1:5.8 \sim 6.0 \text{ wt}$ %,  $Ta+Nb+Ti:5.5 \sim$ 6. 5 wt %, Mo: 2.  $8 \sim 3$ . 0 wt %, W: 5.  $5 \sim 6$ . 5 wt%, Re: 4.  $8 \sim 5$ . 0 wt %, Hf: 0.  $0 8 \sim 0$ . 1 2 wt %,  $Cr: 2. 0 \sim 5. 0 wt\%, Co: 5. 5 \sim 6. 0 wt\%, Ru: 1$ .  $8 \sim 2$ . 2 w t %, C: 0.  $0.5 \sim 0$ . 1 w t %, B: 0.  $0.1 \sim 0$ . 02wt%を含有し、残部がNiと不可避的不純物からなる組成を有 することを特徴とするNi基単結晶超合金を提供するものである。

そして、この出願の発明は、第11には、上記超合金において、Si: 0.01~0.1wt%を含有することを特徴とするNi基単結晶超合金を、また、第12には、上記合金において、さらにV:2.0wt%以下、Zr:1.0wt%以下、Y:0.2wt%以下、La:0.

2wt%以下、Ce:0.2wt%以下の元素を単独あるいは複合的に 含有することを特徴とするNi基単結晶超合金を提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1でのNi基一方向凝固超合金及び従来のNi基一方向凝固超合金のクリープ試験結果をラーソンミラーパラメータを用いて表した図である。

図2は、実施例2のNi基一方向凝固超合金及び従来のNi基一方向 凝固超合金のクリープ試験結果をラーソンミラーパラメータを用いて 表した図である。

なお、図中の符号は次のものを示す。

- A TMD-103 (第3世代のNi基一方向凝固超合金)
- B Mar-M247 (商用Ni基一方向凝固超合金)
- C Rene 8 0 (商用Ni基一方向凝固超合金)

図3は、この出願の発明のNi基一方向凝固超合金とNi基単結晶超合金の製造に用いられる鋳造装置とその方法を模式的に示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつNi基一方向凝固超合金とNi基単結晶超合金を提供するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明が提供する上記のNi基一方向凝固超合金並びにNi基単結晶超合金においては、オーステナイト相たる  $\gamma$  相 (母相)と、この母相中に分散析出した中間規則相たる  $\gamma$  相 (析出相)とを有し、この  $\gamma$  相は、主としてNi<sub>3</sub>Alで表される金属間化合物からなり、この  $\gamma$  相の存在によりNi基一方向凝固超合金およびNi基単結晶超合金の高温強度が向上することになる。

このようなこの出願の発明のNi基一方向凝固超合金並びにNi基 単結晶超合金について、その組成限定の理由を説明すると以下のとおり である。

Crは、耐酸化性に優れた元素であり、高温耐食性を向上させる。そして、Cr(クロム)は、耐酸化性の効上に有効であって、Ruの添加量の調整によって10wt3まで添加可能である。その組成比は、Cr10.0wt3以下の範囲が好ましく、 $2.0\sim5.0wt$ 3とすることが最も好ましい。Cr6を含まないと、所望の高温耐食性を確保できなくなるので好ましくなく、10.0wt3を超えると $\gamma$ 7相の析出物が抑制されるとともに $\sigma$ 4相や $\mu$ 4相などの有害相が生成し、高温強度が低下するので好ましくない。

Mo (モリブデン)は、W及びTaとの共存下にて、母相である $\gamma$ 相に固溶して高温強度を増加させるとともに析出硬化により高温強度に寄与する。Moの組成比は1.0~4.5 wt%の範囲が好ましく、2.8~4.5 wt%の範囲がより好ましく、特に2.8~3.0 wt%とすることが最も好ましい。Moの組成比が1.0 wt%未満であると、所望の高温強度を確保できないので好ましくなく、一方、4.5 wt%を超えても、高温強度が低下し、さらには高温耐食性も低下するので好ましくない。

W(タングステン)は、上記のようにMo及びTaとの共存下にて固溶強化と析出硬化の作用により、高温強度を向上させる。Wの組成比は、4.0~8.0wt%の範囲が好ましく、5.5~6.5wt%とすることが最も好ましい。Wの組成比が4.0wt%未満であると、所望の高温強度を確保できないので好ましくなく、Wの組成比が8.0wt%を超えると高温耐食性が低下するので好ましくない。

Ta(タンタル)とNb(ニオブ)とTi(チタン)は、ともに、上 記のようにMo及びWとの共存下にて固溶強化と析出強化の作用によ り高温強度を向上させ、また、一部が r f 相に対して析出硬化し、高温

強度を向上させる。 Ta+Nb+Ti の組成比は、それぞれの成分の調整によって16wt %まで添加することができ、 $4.0\sim16.0wt$  %の範囲が好ましい。また、 $4.0\sim10.0wt$  %の範囲がより好ましく、 $5.5\sim6.5wt$  %とすることが最も好ましい。 Ta+Nb+Ti の組成比が4.0wt %未満であると、所望の高温強度を確保できないのでこのましくなく、16.0wt %を超えると $\sigma$  相や $\mu$  相などの有害相が生成し、高温強度が低下するので好ましくない。

A1(アルミニウム)はNi(ニッケル)と化合し、母相中に微細均一に分散析出する $\gamma$  柏を構成する $Ni_3A1$ で表される金属間化合物を、体積分率で $60\sim70$ %の割合で形成し、高温強度を向上させる。A1の組成比は $5.0\sim7.0$  wt %の範囲が好ましく、 $5.8\sim6.0$  wt %とすることが最も好ましい。A1の組成比が5.0 wt %未満であると、 $\gamma$  相の析出量が不十分となり、所望の高温強度を確保できないので好ましくなく、7.0 wt %を超えると、共晶 $\gamma$  相と呼ばれる粗大 $\alpha$  ないので好ましくなれ、液体化処理が不可能となり、高い高温強度を確保できなくなるので好ましくない。

Hf (ハフニウム) は粒界偏析元素であり、γ相とγ 相の粒界に偏析して粒界を強化し、これにより高温強度を向上させる。Hfの組成比は、2.0w t %以下の範囲が好ましく、0.08~0.12w t %とすることがより好ましい。Hfを含まないと、結晶粒界強化が不十分となり、所望の高温強度を確保できなくなるので好ましくなく、2.0w t %を超えると、局部溶融を引き起こして高温強度を低下させるおそれがあるので好ましくない。

Co(31%) はA1、Taなどの母相に対する高温下での固溶限度を大きくし、熱処理によって微細な $\gamma$  相を分散析出させ、高温強度を向上させる。Coの組成比は15.0 wt %以下の範囲が好ましく、 $5.5\sim6.0$  wt %とすることがより好ましい。Coを含まないと、 $\gamma$  相の析出量が不十分となり、所望の高温強度を確保できないので好

ましくなく、15.0wt%を超えると、A1、Ta、Mo、W、Hf 、Crなどの他の元素とのバランスが崩れ、有害相が析出して高温強度 が低下するので好ましくない。

Re(レニウム)は母相である 7 相に固溶し、固溶強化により高温強度を向上させる。また、耐食性を向上させる効果もある。一方でReを多量に添加すると、高温時に有害相である TCP 相が析出し、高温強度が低下するおそれがある。このような Reの添加については、Ruの添加量の調整によって 8 wt %までとすることができ、その組成比は、3.0~8.0 wt %の範囲が好ましく、4.8~5.0 wt %とすることがより好ましい。Reの組成比が3.0 wt %未満であると、7 相の固溶強化が不十分となって所望の高温強度が確保できなくなるので好ましくなく、Reの組成比が6.0 wt %を超えると、高温時にTCP相が析出し、高い高温強度を確保できなくなるので好ましくない。

Ru(ルテニウム)は、この出願の発明を特徴づける元素の一つであって、TCP相の析出を抑え、これにより高温強度を向上させる。
Ruの組成比は1.0~4.0wt%の範囲が好ましく、1.8~2.2wt%とすることがより好ましい。Ruの組成比が1.0wt%未満であると、高温時にTCP相が析出し、高い高温強度を確保できなくなるので好ましくなく、Ruの組成比が4.0wt%を超えると、コストが高くなるので好ましくない。

C(炭素)は粒界強化に寄与し、Cの組成比は0.2w t %以下の範囲が好ましく、0.05~0.1w t %とすることがより好ましい。Cを含まないと粒界強化の効果が確保できなくなるので好ましくなく、Cの組成比が0.2w t %を超えると延性を害するので好ましくない。

B(ホウ素)はCと同様に粒界強化に寄与し、Bの組成比は0.03 wt%以下の範囲が好ましく、0.01~0.02 wt%とするのがより好ましい。Bの組成比が0.01 wt%未満であると粒界強化の効果が確保できなくなるので好ましくなく、Bの組成比が0.03 wt%を

超えると延性を害するので好ましくない。

Si(シリコン)は、合金表面にSiO₂皮膜を生成させて保護皮膜として耐酸化性を向上させる元素である。従来、シリコンは不純物元素として取り扱われてきたが、本発明において、シリコンを意図的に含有させて、上述のように耐酸化性向上に有効活用している。また、SiO₂酸化皮膜は他の保護酸化皮膜と比較して割れが発生しにくく、クリープや疲労特性を向上させる効果もあると考えられる。しかし、シリコンを大量に添加することは他の元素の固溶限を低下させることにもなるため、含有量を0.01~0.1 wt%と規定した。

そして、この出願の発明のNi基一方向凝固超合金およびNi基単結 晶超合金には、その組成に、さらに別の元素として、V、Zr、Y、L aおよびCeの一種以上を以下の観点で含有させてもよい。

V (バナジウム) はガンマプライム相に固溶し、ガンマプライム相を 強化する元素である。しかしながら、過度の添加はクリープ強度を下げ るため、V2.0wt%以下と規定する。

Zr (ジルコニウム) はBやCと同様に粒界を強化する元素である。 しかしながら、過度の添加はクリープ強度を下げるため1.0wt%以下とする。

以上のとおりのこの出願のNi基一方向疑固超合金およびNi基単結晶超合金は、従来公知の製造法の手順や条件を勘案して、所定の元素組成を有するものとして溶解鋳造により製造することができる。添付した図3は、一方向凝固合金(DC)と単結晶合金の鋳造による製造を例示した模式図であるが、この図3からは、単結晶合金が一方向凝固合金

の一つの形態であることがよくわかる。すなわち、鋳造で作られた金属 、合金は、通常あらゆる方向に結晶が向いた多結晶組織からなる。一方 向凝固合金とは結晶の方向を荷重負荷の方向に揃えた、柱状晶と呼ばれ る細長い結晶粒の集合体からなるものである。単結晶合金はその延長で 、柱状晶の中の一つの結晶を選択し成長させたものである。よって単結 晶合金も荷重負荷方向に結晶方向が揃った組織となっている。単結晶合 金は図3の右側に示す装置を用いて製造され、図3の左側に示す一方向 凝固合金の製造装置との違いは結晶選択用のセレクタをつける点のみ である。それ以外は一方向凝固合金の製造法と同じである。

このようなことから、Ni基一方向凝固超合金の製造に際して、一つの結晶を成長させるためのセレクタを用いることにより単結晶としてNi基単結晶超合金とすることができる。

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん、以下 の例によって発明が限定されることはない。

#### 実 施 例

#### ぐ実施例1>

まず、組成比がCo:5.8wt%、Cr:2.9wt%、Mo:2.9wt%、W:5.8wt%、A1:5.8wt%、Ta:5.8wt%、Ta:5.8wt%、Hf:0.10wt%、Re:4.9wt%、Ru:2.0wt%、C:0.07wt%、B:0.015wt%、残部がNiと不可避的不純物からなる一方向凝固合金鋳造物を、真空中において200mm/hの凝固速度で溶解鋳造して得た。次に、一方向凝固合金鋳造物を平行部直径4mm、長さ20mmのテストピース(No.1~2)に加工し、表1に示す条件でクリープ試験を行なった。寿命、伸びおよび絞りは、表1に示す結果となった。

また、LMP=T (20+log(tr))×10<sup>-3</sup>、 T:Temperature, K、tr:Rupture life、hとして算出されるラーソンミラーパラ

メータの数値を表1に示した。そして、このLMPと応力の関係を、既存のTMD-103と比較して図1に示した。

図中のAは、TMD-103の場合を示している。図1において左上部は、低温で高応力の結果を表し、右下部は、高温で低応力の結果を表しており、曲線が右に行くほどクリープ強度が高いことになる。

図1から実施例1のNi基一方向凝固超合金は高温側でクリープ強度が優れていることがわかる。

#### <実施例2>

実施例1と同様にして得た一方向凝固合金鋳造物を真空中において 1300℃の温度で1時間予熱した後、1320℃の温度に昇温してこの温度で5時間保持してから空冷する溶体化処理をし、その後に、真空中において1100℃の温度で4時間保持してから空冷する第1段と、真空中において870℃の温度で20時間保持してから空冷する第2段の2段時効処理をした。

次に、実施例1と同様に加工してテストピース(No. 3~5)とし、表1に示す条件でクリープ試験を行なったところ、寿命、伸び及び絞りは、表1に示す結果となり、また、LMPは表1および図2に示す結果となった。

表1から実施例2のNi基一方向凝固超合金は実施例1のものより クリープ強度が優れていることがわかる。

また、実施例2のNi基一方向凝固超合金は、図2に示したように、 商用のNi基一方向凝固超合金Rene80(C), Mar-M247(B) に比ベクリープ強度が低温側から高温側までの広範囲にわたって格段 に優れていることがわかる。

表 1

テストピース (No.)	温度 · (℃)	応力 (kgf/mm²)	寿命 (h)	伸び (%)	絞り (%)	LMP P=20 (×1000)
1	900	40	310.6	13.4	14.3	26.387
2	1100	14	85.3	16.7	. 37.8	30.114
. 3	900	40	402.2	10.1	15.1	26.519
4	1000	25	152.5	14.9	15.9	28.243
5	1100	14	126.3	14.9	26.3	30.349

#### <実施例3>

実施例1と同様の組成により得た単結晶超合金でのクリープ強度は、 寿命で2~3倍と示す結果となり、実施例2よりクリープ強度が優れて いることが確認された。

#### 産業上の利用可能性

Ru元素を含むこの出願の発明のNi基一方向凝固超合金は、Ru元素を含まない第3世代のNi基一方向凝固超合金と比べて、さらに高温側のクリープ強度を向上させた合金であり、ジェットエンジンや産業用のガスターピンなどのターピンプレードやターピンベーンなどに用いた場合、より高温での燃焼ガス中等での使用が可能になる。

またこの出願の発明のNi基単結晶超合金は同様の目的、用途に有用なものとして高温強度に優れるとともに、鋳造特性が向上し、製造歩留りも良好なものとなる。

#### 請求の範囲

1. Al:5.0~7.0wt%、Ta+Nb+Ti:4.0~16.0wt%、Mo:1.0~4.5wt%、W:4.0~8.0wt%、Re:3.0~8.0wt%、Hf:2.0wt%以下、Cr:10.0wt%以下、Co:15.0wt%以下、Ru:1.0~4.0wt%、C:0.2wt%以下、B:0.03wt%以下を含有し、残部がNiと不可避的不純物からなる組成を有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金。

- 2. Mo: 2. 8~4.5 wt%、を含有することを特徴とする請求 項1に記載のNi基一方向凝固超合金。
- 3. Ta: 4.0~6.0wt%、を含有することを特徴とする請求 項1に記載のNi基一方向凝固超合金。
- 4. A1:5.8~6.0wt%、Ta+Nb+Ti:5.5~6.5wt%、Mo:2.8~3.0wt%、W:5.5~6.5wt%、Re:4.8~5.0wt%、Hf:0.08~0.12wt%、Cr:2.0~5.0wt%、Co:5.5~6.0wt%、Ru:1.8~2.2wt%、C:0.05~0.1wt%、B:0.01~0.02wt%を含有し、残部がNiと不可避的不純物からなる組成を有することを特徴とする請求項1に記載のNi基一方向疑固超合金。
- 5. 請求項1ないし4のいずれかに記載の超合金において、さらにSi:  $0.01\sim0.1$ wt%を含有することを特徴とするNi基一方向 凝固超合金。
- 6. 請求項1ないし5のいずれかに記載の超合金において、さらに、V:2.0重量以下、Zr:1.0wt%以下、Y:0.2wt%以下、La:0.2wt%以下、Ce:0.2wt%以下の元素を単独あるいは複合的に含有することを特徴とするNi基一方向凝固超合金。
- 7. A1:5.  $0 \sim 7$ . 0 wt %, Ta+Nb+Ti:4.  $0 \sim 16$ .

0wt%、Mo: 1.0~4.5wt%、W: 4.0~8.0wt%、Re: 3.0~8.0wt%、Hf: 2.0wt%以下、Cr: 10.0wt%以下、Co: 15.0wt%以下、Ru: 1.0~4.0wt%、C: 0.2wt%以下、B: 0.03wt%以下を含有し、残部がNiと不可避的不純物からなる組成を有することを特徴とするNi基単結晶超合金。

- 8. Mo: 2. 8~4.5 wt%、を含有することを特徴とする請求 項7に記載のNi基単結晶超合金。
- 9. Ta:4.0~6.0wt%、を含有することを特徴とする請求項7に記載のNi基単結晶超合金。
- 10. A1:5.8~6.0wt%、Ta+Nb+Ti:5.5~6.5wt%、Mo:2.8~3.0wt%、W:5.5~6.5wt%、Re:4.8~5.0wt%、Hf:0.08~0.12wt%、Cr:2.0~5.0wt%、Co:5.5~6.0wt%、Ru:1.8~2.2wt%、C:0.05~0.1wt%、B:0.01~0.02wt%を含有し、残部がNiと不可避的不純物からなる組成を有することを特徴とする請求項7に記載のNi基単結晶超合金。
- 11. 請求項7ないし10のいずれかに記載の超合金において、さらに $Si:0.01\sim0.1wt\%$ を含有することを特徴とするNi基単結晶超合金。
- 12. 請求項7ないし11のいずれかに記載の超合金において、さらに、V:2.0重量以下、Zr:1.0wt%以下、Y:0.2wt%以下、La:0.2wt%以下、Ce:0.2wt%以下の元素を単独あるいは複合的に含有することを特徴とするNi基単結晶超合金。

図 1

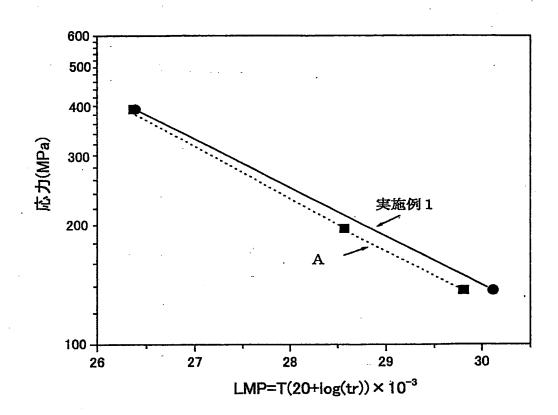
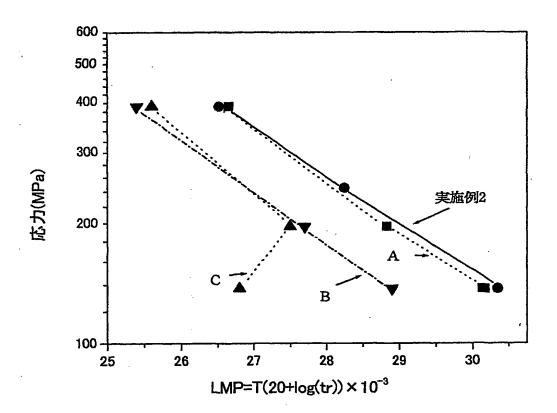
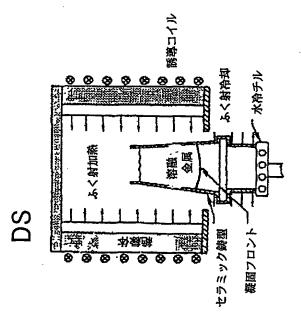


図 2



<u>図</u>



3/3

差替え用紙 (規則26)

# BEST AVAILABLE COPY

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C22C19/05						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS	SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>7</sup> C22C1/00-49/14						
Jitsu Kokai	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Jitsuyo Shinan Koho 1922–1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994–2003  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971–2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996–2003					
Electronic da	ta base consulted during the international search (name	e of data base and, where practicable, sear	rch terms used)			
ı						
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<del></del>				
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.			
Х	EP 663462 A1 (General Electr	ic Co.),	1-4,6-10,12 5,11			
Y	Y 19 July, 1995 (19.07.95), Claims; page 7, lines 30 to 31; table 1		J,II			
1	& JP 7-268520 A	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,				
			5,11			
Y	US 4801513 A (United Technol 31 January, 1989 (31.01.89),	ogies corp.),	3,11			
	Column 3, line 40 to column 4	, line 5				
l	& JP 58-61244 A	Ì	f			
A	EP 789087 A1 (Hitachi Ltd.),		1-12			
**	13 August, 1997 (13.08.97),					
	Page 2, lines 14 to 16					
	& JP 9-272933 A	ļ	: ·			
		}	•			
		· ·	· I i			
-		ţ				
	•					
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to</li> </ul>			mational filing date or ne application but cited to			
consider	red to be of particular relevance	understand the principle or theory und	erlying the invention 🦿 🔠			
date	locument but published on or after the international filing	considered novel or cannot be consider	red to involve an inventive			
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other		step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the	claimed invention cannot be			
special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other		considered to involve an inventive ster combined with one or more other such				
means		combination being obvious to a person document member of the same patent	skilled in the art			
"P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same patent family than the priority date claimed						
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international sear 10 June, 2003 (10.0	ch report			
28 May, 2003 (28.05.03) 10 June, 2003 (10.06.03)						
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer				
Japanese Patent Office						
Facsimile No.		Telephone No.				

#### 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/03885

A. 発明の原	鼠する分野の分類(国際特許分類(IPC))		
In	t. C1' C22C 19/05		
B. 調査を行	テった分野		
	最小限資料(国際特許分類(IPC))		
In	t. Cl' C22C 1/00-49/14	•	• 1
島小陽資料以外	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国	実用新案公報 1922-1996年		
	公開実用新案公報 1971-2003年		
	登録実用新案公報 1994-2003年 第25年	•	
日本国	実用新案登録公報 1996-2003年 	·	·
国際調査で使用	用した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	1 NA
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	ると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	さきは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
$\mathbf{x}$	EP 663462 A1 (General	Electric Company)	1-4,
	1995.07.19,特許請求の針		6-10,
	Table 1		1,2
•	&JP 7-268520 A		
Y			5, 11
Y	US 4801513 A (United	Technologies Corporation)	5, 11
-	1989.01.31,第3欄第4(		, , ,
	&JP 58-61244 A	Signature of the	
図 C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。
* 引用文献		の日の後に公表された文献	V 7
	車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す		
もの 「R」開際出版	<b>第日前の出願すたけ特許であるが 国際出願日</b>	出願と矛盾するものではなく、3 の理解のために引用するもの	2例の原理又は理論
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文			
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行の新規性又は進歩性がないと考えられる			
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と			
文献(理由を付す)			
	頭日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「&」同一パテントファミリー文献	J (4)
国際調査を完了	了した日 28.05.03	国際調査報告の発送日	06.03
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官(権限のある職員)	4K 9833
	国特許庁(ISA/JP)	河野一夫 「印」	
郵便番号100-8915			: M
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101	内線 3435

### 国際調查報告

国際出願番号 PCT/JP03/03885

C (続き).	関連すると認められる文献	関連する
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Α	EP 789087 A1 (Hitachi Ltd.) 1997. 08. 13, 第2頁第14-16行 &JP 9-272933 A	1-12
· .		
		·
		·